

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-101517

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl.

G03G 5/047

G03G 5/043

G03G 5/06

G03G 5/07

(21)Application number : 06-259374

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1994

(72)Inventor : NIIMI TATSUYA
UMEDA MINORU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic photoreceptor excellent in wear resistance at the time of repetitive use, ensuring low residual potential and having superior high-speed responsiveness.

CONSTITUTION: When at least an electric charge generating layer and an electric charge transferring layer are successively laminated on an electrically conductive substrate to obtain an electrophotographic photoreceptor, the electric charge transferring layer is composed of a high molecular electric charge transferring material and a low molecular electric charge transferring material and the amt. of the low molecular electric charge transferring material is continuously reduced from the electric charge generating layer side toward the surface. The electric charge transferring layer may have a multilayered structure consisting of two or more layers including a layer made of a high molecular electric charge transferring material as at least a layer closest to the surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This page Blank (uspiu)

(19)日本国特許庁(J-P)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-101517

(43)公開日 平成8年(1996)4月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	5/047			
	5/043			
	5/06	3 1 1		
	5/07			

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平6-259374

(22)出願日 平成6年(1994)9月29日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 新美 達也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 梅田 実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】

【構成】 導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、該電荷輸送層が高分子電荷輸送物質と低分子電荷輸送物質からなり、低分子電荷輸送物質が電荷発生層側から表面に向かって連続的に低くなることを特徴とする電子写真感光体及び導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該電荷輸送層が2層以上の多層構成からなり、少なくとも最も表面に近い層が高分子電荷輸送物質から形成されることを特徴とする電子写真感光体。

【効果】 本発明の電子写真感光体は、繰り返し使用時の耐摩耗性に優れると共に残留電位が少なく、かつ優れた高速応答性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、該電荷輸送層が高分子電荷輸送物質と低分子電荷輸送物質からなり、低分子電荷輸送物質が電荷発生層側から表面に向かって連続的に低くなることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 電荷輸送層最表面の低分子電荷輸送物質濃度が 10%以下であることを特徴とする請求項 1 の電子写真感光体。

【請求項 3】 電荷輸送層の電荷発生層に最も近い部分の低分子電荷輸送物質濃度が 20%以上であることを特徴とする請求項 1 の電子写真感光体。

【請求項 4】 導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該電荷輸送層が 2 層以上の多層構成からなり、少なくとも最も表面に近い層が高分子電荷輸送物質から形成されることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 5】 電荷輸送層の内、少なくとも最も表面に近い層が高分子電荷輸送物質から形成されてなり、かつ少なくとも電荷発生層に近い層に低分子電荷輸送物質が含有されてなることを特徴とする請求項 4 の電子写真感光体。

【請求項 6】 少なくとも電荷発生層に近い電荷輸送層の低分子電荷輸送物質濃度が 20%以上であることを特徴とする請求項 5 の電子写真感光体。

【請求項 7】 電荷輸送層の内、少なくとも最も表面に近い層が高分子電荷輸送物質とバインダー樹脂から形成されることを特徴とする請求項 4 の電子写真感光体。

【請求項 8】 電荷輸送層の内、少なくとも最も表面に近い層が高分子電荷輸送物質から形成されてなり、かつ低分子電荷輸送物質が含有する層のバインダー樹脂が高分子電荷輸送物質であることを特徴とする請求項 5 の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真感光体に関し、更に詳しくは複写機、レーザープリンター、レーザーファクシミリ等に好適に利用される電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真方法としては、カールソンプロセスやその種々の変形プロセスなどが知られており、複写機やプリンターなどに広く使用されている。このような電子写真方法に用いられる感光体の中でも、有機系の感光材料を用いたものが、安価、大量生産性、無公害性などをメリットとして、近年使用され始めている。有機系の電子写真感光体には、ポリビニルカルバゾール（PVK）に代表される光導電性樹脂、PVK-TNF

（2, 4, 7-トリニトロフルオレノン）に代表される

電荷移動錯体型、フタロシアニン-バインダーに代表される顔料分散型、電荷発生物質と電荷輸送物質とを組み合わせる機能分離型の感光体などが知られており、特に機能分離型の感光体が目ざされている。この機能分離型の感光体における静電潜像形成のメカニズムは、感光体を帯電した後光照射すると、光は透明な電荷輸送層を通過し、電荷発生層中の物質により吸収され、光を吸収した電荷発生物質は電荷担体を発生し、この電荷担体は電荷輸送層に注入され、帯電によって生じている電界にしたがって電荷輸送層中を移動し、感光体表面の電荷を中和することにより静電潜像を形成するものである。機能分離型感光体においては、主に紫外部に吸収を持つ電荷輸送物質と、主に可視部に吸収を持つ電荷発生物質とを組み合わせる用いることが知られており、かつ有用である。

【0003】 電荷輸送物質は多くが低分子化合物として開発されているが、低分子化合物は単独で製膜製がないため、通常、不活性高分子に分散・混合して用いられる。しかるに低分子電荷輸送物質と不活性高分子からなる電荷輸送層は一般に柔らかく、カールソンプロセスにおいては繰り返し使用による膜割れを生じやすいという欠点がある。更に、この構成の電荷輸送層は電荷移動度に限界があり、カールソンプロセスの高速化あるいは小型化の障害となっていた。これは、通常低分子電荷輸送物質の含有量が 50 重量%以下で使用されることに起因している。即ち低分子電荷輸送物質の含有量を増すことで確かに電荷移動度は上げられるが、このとき逆に製膜性が劣化するためである。

【0004】 この点を克服するために高分子型の電荷輸送物質が目ざされ、例えば、特開昭 51-73888 号公報、特開昭 54-8527 号公報、特開昭 54-11737 号公報、特開昭 56-150749 号公報、特開昭 57-78402 号公報、特開昭 63-28555 号公報、特開平 1-1728 号公報、特開平 1-19049 号公報、特開平 3-50555 号公報等に開示されている。しかしながら、高分子電荷輸送物質からなる電荷輸送層と電荷発生層とを組み合わせた感光体の光感度は、上記の低分子電荷輸送物質を用いた場合に比べ著しく劣っており、この点の改良が強く望まれていた。また、特開平 5-34938 号公報には、高分子電荷輸送物質を電荷輸送層に用いた積層感光体の高感度化技術に関して、低分子電荷輸送物質を電荷発生層ないし電荷輸送層に添加せしめる技術が開示されている。しかしながら、低分子電荷輸送物質を高分子電荷輸送物質からなる電荷輸送層に添加すると、繰り返し使用による電荷輸送層の割れが多くなるという欠点を有する。一方、低分子電荷輸送物質を電荷発生層に添加した場合は、無添加時よりは感度の向上が認められるものの満足のいくレベルに達していなかった。

【0005】 上述したように、機能分離型積層感光体の

電荷輸送層を低分子電荷輸送物質と不活性高分子で構成した場合、電荷移動度すなわち応答性に限界があり、また繰り返し使用による電荷輸送層の削れを生ずるという不具合点を有する。一方、電荷輸送層に低分子電荷輸送物質を用いた場合、そのような欠点は克服できるが、その代りに感光体の感度が低いという致命的欠点を生じてしまう。この点に関しては、低分子電荷輸送物質を併用することも可能であるが、すべての特性を満足できるものではないことは上述したとおりである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、繰り返し使用時の耐摩耗性に優れ、残留電位の少ない、高速応答性を有する感光体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】これまで、機能分離型積層感光体の光キャリア発生は、電荷発生層内で電荷発生物質が光励起を受けて生ずるものと考えられており、またこのことを実証した例も非常に少なかった。本発明者らは、ビスアゾ顔料及びトリアゾ顔料を電荷発生層に用いた積層感光体の光キャリア発生に関する検討を行なった結果、光吸収した電荷発生層バルクに励起子 (exciton) を生じ、この励起子が電荷発生層と電荷輸送層の界面でフリーキャリアに解離し、光キャリア発生していることを見出し、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス誌第 29 巻 12 号 2746~2750 頁及びジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス誌第 72 巻 1 号 117~123 頁に報告してきた。更に本発明者らはその後、鋭意検討を重ねた結果、次の知見を得た。

(1) 電荷発生層と電荷輸送層の界面におけるキャリアの発生は、有機電荷発生全般にわたって認められること。

(2) 光キャリアの発生量は、電荷発生物質と低分子電荷輸送物質との接触・混合度合いが多いほど、大きいこと。

(3) 光キャリアの発生は、電荷発生物質と電子供与性基を有する重合体との間でも生じ、かつその量は接触・混合度合いが多いほど、大きいこと。

(4) 電荷輸送層を通常のキャスト法で製膜する場合、低分子化合物 (低分子電荷輸送物質) は電荷発生層に浸み込み、電荷発生物質と十分に接触できるが、高分子化合物の場合は電荷発生層に浸み込むことができず電荷発生物質との接触が十分とれないため光キャリア発生量は少ない (感度が低い) こと。

(5) 電荷輸送層から電荷発生層への電荷輸送物質の浸み込みは、電荷輸送層中の電荷輸送物質濃度に依存すること。

【0008】かかる新規な知見に基づき、本発明者らは、前記の高分子電荷輸送物質を用いた積層感光体に関して、

①電荷輸送層を低分子電荷輸送物質と高分子電荷輸送物質とを含有する構成とし、表面側においては高分子電荷輸送物質濃度を高くし、電荷発生層側では低分子電荷輸送物質濃度を高くすることで耐摩耗性および高感度のいずれをも同時に達成できること、また、

②電荷輸送層を 2 層以上の積層構成とし、表面側においては高分子電荷輸送物質濃度を高くし、電荷発生層側では低分子電荷輸送物質濃度を高くすることで、耐摩耗性および高感度のいずれをも同時に達成できることを見出し、本発明に至った。

【0009】すなわち、本発明によれば、第一に、導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、該電荷輸送層が高分子電荷輸送物質と低分子電荷輸送物質からなり、低分子電荷輸送物質が電荷発生層側から表面に向かって連続的に低くなることを特徴とする電子写真感光体が提供され、第二に、導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該電荷輸送層が 2 層以上の多層構成からなり、少なくとも最も表面に近い層が高分子電荷輸送物質から形成されることを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【0010】以下、図面を用いて本発明を説明する。図 1 は、第 1 発明において使用する感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体 11 上に、電荷発生層 17 と電荷輸送層 19 が形成されたものであり、電荷輸送層 19 は低分子電荷輸送物質濃度傾斜が付いた構成となっている。図 2 は、第 1 発明の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体 11 と電荷発生層 17 の間に中間層 23 を設けたものである。図 3 は、第 2 発明において使用する感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体 11 上に、電荷発生層 17 と電荷輸送層 19 が形成されたものであり、電荷輸送層 19 は 2 層以上の多層構成となっている。図 4 は、第 2 発明の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体 11 と電荷発生層 17 の間に中間層 23 を設けたものである。

【0011】次に、本発明の電子写真感光体について更に詳しく説明する。まず、第 1 発明の構成、作用・機能について述べる。第 1 発明の構成は、導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、該電荷輸送層が高分子電荷輸送物質と低分子電荷輸送物質からなり、低分子電荷輸送物質が電荷発生層側から表面に向かって連続的に低くなることを特徴とする電子写真感光体、および電荷輸送層最表面の低分子電荷輸送物質濃度が 10% 以下であることを特徴とする前記電子写真感光体、および電荷輸送層の電荷発生層に最も近い部分の低分子電荷輸送物質濃度が 20% 以上であることを特徴とする前記電子写真感光体である。

【0012】第 1 発明の電子写真感光体は高耐摩耗性、高感度を呈するものであるが、前記した知見に基づき

ば、このような作用・機能は次のように考察することができる。一般に、電荷輸送層に用いる高分子電荷輸送物質は、分子量が大きいために拡散定数が小さくキャスト塗工時に電荷発生層に浸み込むことができず、電荷発生物質との接触は電荷発生層／電荷輸送層の界面だけとなり、キャリア発生サイトが不足している。これに対して、上記第 1 発明の構成から成る電子写真感光体においては、電荷輸送層内に予め低分子電荷輸送物質を添加してあるため、電荷輸送層塗工時に電荷発生層へ低分子電荷輸送物質が十分に浸み込む。この結果、低分子電荷輸送物質と電荷発生物質との間のキャリア発生サイトが十分量確保される。しかし、高分子電荷輸送物質からなる電荷輸送層を形成しても十分量のキャリア発生サイト数は保存され、高感度感光体が実現できる。この場合、電荷発生層に最も近い部分の電荷輸送層の低分子電荷輸送物質濃度を 20% 以上好ましくは 40% 以上にするこ
とにより、この効果はいっそう顕著となる。尚、第 1 発明でいう低分子電荷輸送物質濃度とは、電荷輸送層を形成する物質の総重量に対する低分子電荷輸送物質の重量を表わしたものである。第 1 発明のように、電荷輸送層中の低分子電荷輸送物質濃度の勾配を付け、感光体表面の低分子電荷輸送物質濃度を 10% 以下、更に好ましくは 0% にすることによって、高硬度感光体を実現でき、繰り返し使用時の耐膜割れに優れた特性を示す。単純に電荷輸送層に高分子電荷輸送物質と低分子電荷輸送物質を混合して用いた場合には、高分子電荷輸送物質の耐摩
耗性の能力が十分に発揮されない。

【0013】次に、第 2 発明の構成、作用・機能について述べる。第 2 発明は、導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該電荷輸送層が 2 層以上の多層構成からなり、少なくとも最も表面に近い層が高分子電荷輸送物質から形成されることを特徴とする電子写真感光体、および電荷輸送層の内、少なくとも最も表面に近い層が高分子電荷輸送物質から形成されてなり、かつ少なくとも電荷発生層に近い層に低分子電荷輸送物質が含有されてなることを特徴とする上記電子写真感光体、および電荷発生層に近い電荷輸送層の低分子電荷輸送物質濃度が 20% 以上であることを特徴とする上記電子写真感光体、および電荷輸送層の内、少なくとも最も表面に近い層が高分子電荷輸送物質とバインダー樹脂から形成されることを特徴とする上記電子写真感光体、および電荷輸送層の内、少なくとも最も表面に近い層が高分子電荷輸送物質から形成されてなり、かつ低分子電荷輸送物質が含有する層のバインダー樹脂が高分子電荷輸送物質であることを特徴とする上記電子写真感光体である。

【0014】第 2 発明の電子写真感光体は高耐摩耗性、高感度を呈するが、前記した知見に基づけば、このような作用・機能は次のように考察することができる。すなわち、電荷輸送層に用いる高分子電荷輸送物質は、分子

量が大きいために拡散定数が小さくキャスト塗工時に電荷発生層に浸み込むことができず、電荷発生物質との接触は電荷発生層／電荷輸送層の界面だけとなり、キャリア発生サイトが不足している。一方、第 2 発明の構成から成る電子写真感光体においては、電荷発生層に最も近い電荷輸送層に低分子電荷輸送物質を添加してあるため、電荷発生層に十分な電荷輸送物質が浸み込み、電荷発生層において、電荷輸送物質と電荷発生物質との間のキャリア発生サイトが十分量確保される。しかして、高分子電荷輸送物質からなる電荷輸送層を形成しても十分量のキャリア発生サイト数は保存され、高感度感光体が実現できる。また、電荷発生層に最も近い電荷輸送層の低分子電荷輸送物質濃度が 20% 以上である場合には、この効果はいっそう顕著なものとなる。尚、第 2 発明でいう低分子電荷輸送物質とは、電荷輸送層を形成する物質の総重量に対する低分子電荷輸送物質の重量を表わしたものである。また電荷発生層中に用いる電荷発生物質が有機物である場合には、電荷発生物質と電子供与性基を有する重合体との間で好ましく光キャリアの発生を生ぜしめることが可能となり、望ましい高感度感光体
が実現できる。更に第 2 発明の感光体は、最も表面に近い電荷輸送層が高分子電荷輸送物質で構成されるため、電荷輸送サイトの高密度化に基づく高電荷移動度を発現でき、従って、低分子電荷輸送物質—不活性高分子系では実現できなかった高速応答性を有するようになる。加えて第 2 発明の感光体は、最も表面に近い電荷輸送層が高分子だけで構成されることから、高硬度感光体を実現でき、繰り返し使用時の耐膜割れに優れた特性を示すようになる。また、可撓性の小さな高分子電荷発生物質を用いる場合には、不活性高分子を併用することは、第 2 発明においては有効な手段である。更に、第 2 発明において低分子電荷輸送物質を含有する層のバインダー樹脂、および電荷発生層のバインダー樹脂として、高分子電荷輸送物質を用いることは有効である。

【0015】次に、本発明の電子写真感光体の細部構成について説明する。まず、第 1 発明の電子写真感光体について説明する。導電性支持体 11 としては、体積抵抗 $10^{10} \Omega$ 以下の導電性を示すもの、例えばアルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、銀、金、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの酸化物を、蒸着またはスパッタリングによりフィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙等に被覆したもの、あるいはアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを D. I. , I. I. , 押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などで表面処理した管などを使用することができる。

【0016】次に、電荷発生層 17 について説明する。電荷発生層 17 は、電荷発生物質を主成分とする層で、必要に応じてバインダー樹脂を用いることもある。電荷発生物質としては、公知の材料を用いることができる。

例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノ系顔料、キノイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノ及びナフトキノ系顔料、シアニン及びピアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。不活性高分子であるバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルポリマー、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドなどが用いられる。これらのバインダー樹脂は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0017】電荷発生層17を形成する方法には、真空薄膜作製法と溶液分散系からのキャスト法とが大きく挙げられる。前者の方法には、真空蒸着法、グロー放電分解法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、CVD法等が用いられ、電荷発生物質としては、上述した材料が好適に使用される。また、後述のキャスト法によって電荷発生層を設けるには、上述した電荷発生物質を必要ならばバインダー樹脂と共にテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジオキサン、ジクロロエタン、ブタノン等の溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミル等により分散し、分散液を適度に希釈して塗布することにより、形成できる。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート法などを用いて行なうことができる。以上のようにして設けられる電荷発生層の膜厚は、0.01～5μm程度が適当であり、好ましくは0.05～2μmである。

【0018】次に電荷輸送層19について説明する。電荷輸送層19は高分子電荷輸送物質と低分子電荷輸送物質からなり、低分子電荷輸送物質濃度が電荷発生層から表面に向かって連続的に低くなるように形成される。このような電荷輸送層は濃度の異なる高分子電荷輸送物質と低分子電荷輸送物質とからなる二種類以上の塗工液を作成し、高濃度の低分子電荷輸送物質を含む塗工液をまず、電荷発生層上に塗工し、その上についてそれより低濃度の低分子電荷輸送物質を含む塗工液を塗工する工程

を順次塗工することにより形成される。この場合、電荷輸送層中の低分子電荷輸送物質の濃度は感光体表面側にあつては、10%以下、更に0%以下にすることが好ましく、このような態様を選定することにより高感度で、繰り返し使用時の耐膜削れに優れた電子写真感光体が得られる。また、電荷輸送層の電荷発生層に最も近い部分の低分子電荷輸送物質の濃度は20%以上好ましくは40%以上とすることが望ましく、このような態様とすることにより、高感度で、繰り返し使用時の耐摩耗性に優れ、残留電位の少ない電子写真感光体が得られる。

【0019】第1発明に用いられる高分子電荷輸送物質としては、次のものが挙げられる。

(a) 主鎖および/または側鎖にカルバゾール環を有する重合体

例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、特開昭50-82056号公報、特開昭54-9632号公報、特開昭54-11737号公報、特開平4-183719号公報に記載の化合物等が例示される。

(b) 主鎖および/または側鎖にヒドラゾン構造を有する重合体

例えば、特開昭57-78402号公報、特開平3-50555号公報に記載の化合物等が例示される。

(c) ポリシリレン重合体

例えば、特開昭63-285552号公報、特開平5-19497号公報、特開平5-70595号公報に記載の化合物等が例示される。

(d) 主鎖および/または側鎖に第3級アミン構造を有する重合体

例えば、N,N-ビス(4-メチルフェニル)-4-アミノポリスチレン、特開平1-13061号公報、特開平1-19049号公報、特開平1-1728号公報、特開平1-105260号公報、特開平2-167335号公報、特開平5-66598号公報、特開平5-40350号公報に記載の化合物等が例示される。

(e) その他の重合体

例えば、ニトロビレンのホルムアルデヒド縮重合体、特開昭51-73888号公報、特開昭56-150749号公報に記載の化合物等が例示される。

【0020】第1発明に使用される高分子電荷輸送物質は、上記重合体だけでなく、公知単量体の共重合体や、ブロック重合体、グラフト重合体、スターポリマーや、また、例えば特開平3-109406号公報に開示されているような電子供与性基を有する架橋重合体等を用いることも可能である。第1発明に使用される高分子電荷輸送物質は、上述した材料群の中でもとりわけ(b)、(c)、(d)に属するものの使用が好適な効果を与えることができる。第1発明に使用される高分子電荷輸送物質は、必ずしも高分子量である必要はなく、いわゆるオリゴマーであってもよい。従って、その重合体の重量平均分子量は、1000以上のものが好ましく、更に

好ましくは2000~2000000である。第1発明に使用される高分子電荷輸送物質は、そのイオン化ポテンシャル(Ip)が6.0eVより小さいときに、良好な光感度が発現される。

【0021】第1発明で用いる低分子電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電子輸送物質としては、例えばクロロアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、2, 6, 8-トリニトロ-4H-インデノ〔1, 2-b〕チオフェン-4オン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキサイドなどの電子受容性物質が挙げられる。これらの電荷輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0022】正孔輸送物質としては、以下に表わされる電子供与性物質が挙げられ、良好に用いられる。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ-γ-カルバゾリルエチルグルメタートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリルアントラセン)、1, 1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、α-フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体などが挙げられる。これらの正孔輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0023】電荷輸送層19に用いられるバインダー樹脂としては、ポリカーボネート(ビスフェノールZタイプ)、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリ塩化ビニリデン、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、フェノキシ樹脂などが用いられる。これらのバインダーは、単独または2種以上の混合物として用いることができる。また、先述の高分子電荷輸送物質も電荷輸送物質およびバインダー樹脂として有効に使用できる。電荷輸送層19の膜厚は、5~100μmが適当である。また、第1発明において電荷輸送層19中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一

般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、バインダー樹脂に対して0~30重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用され、その使用量は、バインダー樹脂に対して0~1重量%が適当である。

【0024】導電性支持体11と電荷発生層17との間に設けられる中間層23は、接着性を向上する目的で設けられ、その材料としてはSiO₂、Al₂O₃、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤などの無機材料やポリアミド樹脂、アルコール可溶性ポリアミド樹脂、水溶性ポリビニルブチラール、PVAなどの接着性のよいバインダー樹脂などが使用される。その他、前記接着性のよいバインダー樹脂に、ZnO、TiO₂、ZnSなどを分散したものも使用できる。中間層の形成法としては、無機材料単独の場合はスパッタリング、蒸着などの方法が、また有機材料を用いた場合は、通常の塗布法が採用される。なお、中間層の膜厚は5μm以下が適当である。

【0025】また、第1発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤は、有機物を含む層ならばいずれに添加してもよいが、電荷輸送物質を含む層に添加すると良好な結果が得られる。

【0026】本発明に用いることができる酸化防止剤として、下記のものが挙げられる。

〔モノフェノール系化合物〕2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル-β-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなど。

〔ビスフェノール系化合物〕2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)など。

〔高分子フェノール系化合物〕1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、ビス〔3, 3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブチリックアジド〕グリコールエステル、トコフェロール類など。

〔パラフェニレンジアミン類〕N-フェニル-N'-イ

ソプロビル-p-フェニレンジアミン、N、N'-ジ-
sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニ
ル-N-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、
N、N'-ジ-イソプロビル-p-フェニレンジアミ
ン、N、N'-ジメチル-N、N'-ジ-tert-ブチル-
p-フェニレンジアミンなど。

〔ハイドロキノン類〕 2, 5-ジ-tert-オクチルハイド
ロキノン、2, 6-ジドデシルハイドロキノン、2-ド
デシルハイドロキノン、2-ドデシル-5-クロロハイド
ロキノン、2-tert-オクチル-5-メチルハイドロキ
ノン、2-(2-オクタデセニル)-5-メチルハイド
ロキノンなど。

〔有機硫黄化合物〕 ジラウリル-3, 3'-チオジプロ
ピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオ
ネート、ジテトラデシル-3, 3'-チオジプロピオネ
ートなど。

〔有機燐化合物類〕 トリフェニルホスフィン、トリ(ノ
ニルフェニル)ホスフィン、トリ(ジノニルフェニル)
ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ(2, 4-
ジブチルフェノキシ)ホスフィンなど。

【0027】これらの化合物は、ゴム、プラスチック、
油脂類などの酸化防止剤として知られており、市販品を
容易に入手できる。第1発明における酸化防止剤の添加
量は、電荷輸送物質100重量%に対して0.1~100
重量部、好ましくは2~30重量部である。

【0028】次に、第2発明の細部構成について述べ
る。第2発明の細部構成において、電荷輸送層の構成を
除き、導電性支持体、電荷発生層、中間層、その他の構
成等については第1発明で説明したものと同様なものが
適用できるので、これら詳細は省略し、ここでは、第2
発明の電荷輸送層の細部構成についてのみ説明する。第
2発明の電荷輸送層19は、図3~4に示したように、
2種類以上の多層構成からなり、かつ少なくとも最も表
面に近い層に高分子電荷輸送物質を含有する。

【0029】このような構成とすることより、第2発明
の電子写真感光体は高感度であり、また繰り返し使用時
の耐膜割れによる優れたものとなる。また、第2発明の
電荷輸送層は、上記作用効果を更に向上させるために、
次のような態様を採ることが好ましい。

①少なくとも最も表面に近い層に高分子電荷輸送物質を
含有させ、かつ少なくとも電荷発生層に近い層に低分子

〔中間層用塗工液〕

水溶性ポリビニルアセタール
(積水化学工業製: W-101)

水

メタノール

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造の電荷発生物質

電荷輸送物質を好ましくは20%以上含有させた態様。

②少なくとも最も表面に近い層に高分子電荷輸送物質を
含有させると共にバインダー樹脂を更に含有させる態
様。なお、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート
(ビスフェノールAタイプ、ビスフェノールZタイ
プ)、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、
ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ
スチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタ
ン、ポリ塩化ビニリデン、アルキッド樹脂、シリコーン
樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルブチラ
ール、ポリビニルホルマール、ポリアクリレート、ポリア
クリルアミド、フェノキシ樹脂などが用いられる。これ
らのバインダーは、単独または2種以上の混合物として
用いることができる。

③少なくとも最も表面に近い層に高分子電荷輸送物質を
含有させ、低分子電荷輸送物質を含有する層のバイン
ダー樹脂として高分子電荷輸送物質を含有させた態様。な
お、第2発明で用いる高分子電荷輸送物質および低分子
電荷輸送物質としては、第1発明で例示したものと同様
なものが使用できる。また、第2発明の電荷輸送層の膜
厚は全体として5~100μm程度が適当である。そし
て、最も表面に近い側の層の膜厚は0.5~10μm、
好ましくは1~5μmであり、電荷発生層に最も近い側
の層の膜厚は0.5~10μm、好ましくは1~5μm
である。第2発明の電荷輸送層は作成するには、その層
構成に応じた、高分子電荷輸送物質、必要に応じての低
分子電荷輸送物質、バインダー樹脂、可塑剤やレベリ
ング剤を含有した塗工液を調製し、ついで所望の層構成と
なるように、各塗工液を順次塗布乾燥すればよい。

【0030】

【実施例】次に、実施例によって本発明を更に詳細に説
明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものでは
ない。尚、使用する部は、すべて重量部を表わす。

【0031】実施例1

φ80mmのアルミニウム円筒状支持体上に、下記組成
の中間層用塗工液、電荷発生層用塗工液を順次、塗布乾
燥して、0.3μmの中間層、0.3μmの電荷発生層
を形成した後、スプレー法にて電荷輸送層用塗工液1、
電荷輸送層用塗工液2を連続して塗布することにより、
21μmの電荷輸送層を形成して、本発明の電子写真感
光体を得た。

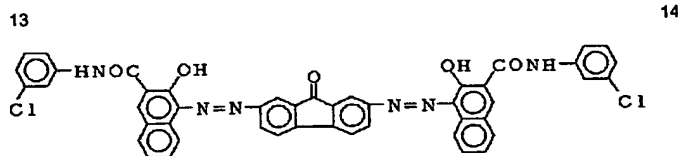
10部

20部

30部

4部

【化1】



ポリビニルブチラール
(積水化学工業製: エスレック B L-S)
テトラヒドロフラン
シクロヘキサノン
〔電荷輸送層用塗工液 1〕
下記構造の低分子電荷輸送物質

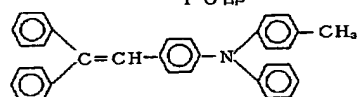
1 部

200 部

50 部

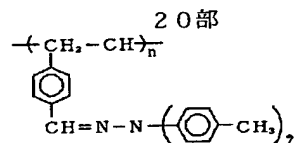
10 部

【化 2】



下記構造の高分子電荷輸送物質

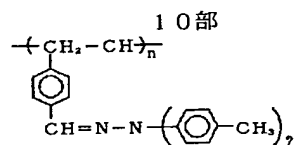
【化 3】



テトラヒドロフラン
〔電荷輸送層用塗工液 2〕
下記構造の高分子電荷輸送物質

350 部

【化 3】



テトラヒドロフラン

200 部

【0032】実施例 2

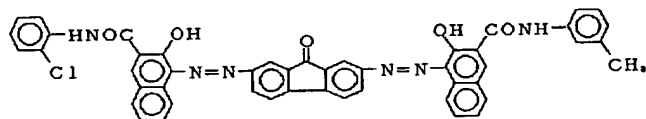
実施例 1 と同じ支持体上に、下記組成の電荷発生層用塗工液を塗布乾燥して、0.2 μm の電荷発生層を電荷輸送層用塗工液 1、電荷輸送層用塗工液 2、電荷輸送層 3

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造の電荷発生物質

10 部

【化 4】



ポリビニルエーテル
(BASF 社製: Lutonal-A)
シクロヘキサノン
テトラヒドロフラン

4 部

300 部

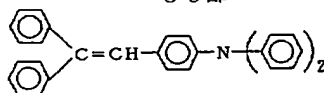
300 部

〔電荷輸送層 1 用塗工液〕

下記構造の低分子電荷輸送物質

30 部

【化 5】

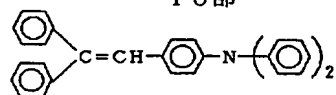


16

—2-0-0部

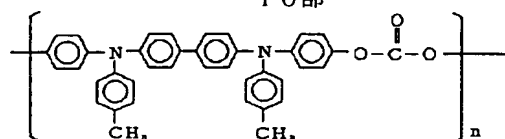
下記構造の低分子電荷輸送物質

10部



10部

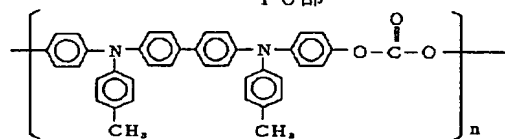
10



300部

下記構造の高分子電荷輸送物質

10部

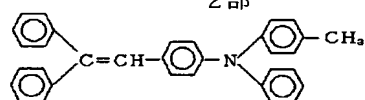


300部

に電子写真感光体を作製した。

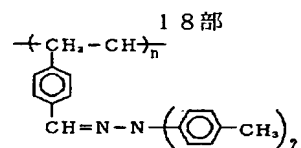
下記構造の低分子電荷輸送物質

2 部



30

18部

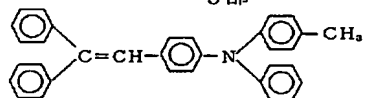


150部

に電子写真感光体を作製した。

下記構造の低分子電荷輸送物質

5 部

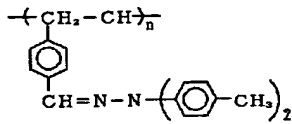


20部

【化3】

17

18



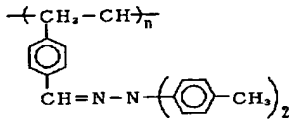
テトラヒドロフラン

【0035】〔実施例5〕実施例1において、電荷輸送層用塗工液1を以下のものに変更した以外は、全く同様

〔電荷輸送層1用塗工液〕

下記構造の高分子電荷輸送物質

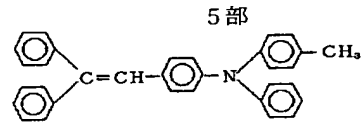
【化3】



下記構造の低分子電荷輸送物質

【化2】

20



テトラヒドロフラン

【0036】〔実施例6〕実施例1において、電荷輸送層1用塗工液を以下のものに変更した以外は、全く同様

〔電荷輸送層用塗工液1〕

下記構造の低分子電荷輸送物質

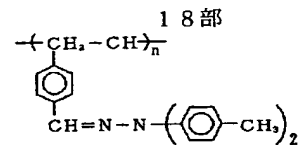
【化2】

30



下記構造の高分子電荷輸送物質

【化3】



テトラヒドロフラン

【0037】実施例7

φ80mmのアルミニウム円筒状支持体上に、下記組成の中間層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層1用塗工液、電荷輸送層2用塗工液を順次、塗布乾燥し

〔中間層用塗工液〕

ポリビニルアルコール

(クラレ製：クラレポパールPVA-110)

メタノール

水

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造の電荷発生物質

【化7】

50

350部

に電子写真感光体を作製した。

20部

5部

200部

に電子写真感光体を作製した。

2部

18部

400部

て、0.3μmの中間層、0.2μmの電荷発生層、20μmの電荷輸送層1、2μmの電荷輸送層2を形成して、本発明の電子写真感光体を作製した。

3部

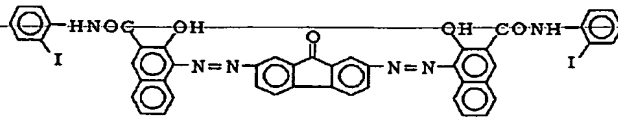
50部

50部

3部

19

20



シクロヘキサノン

70部

4-メチル-2-ペンタノン

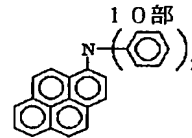
30部

〔電荷輸送層1用塗工液〕

下記構造の電荷輸送物質

【化8】

10



ポリカーボネート

10部

(帝人化成(株)製:パンライトK-1300)

テトラヒドロフラン

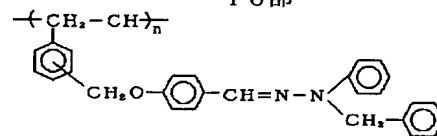
150部

〔電荷輸送層2用塗工液〕

下記構造の高分子電荷輸送物質

【化9】

20



塩化メチレン

90部

【0038】実施例8

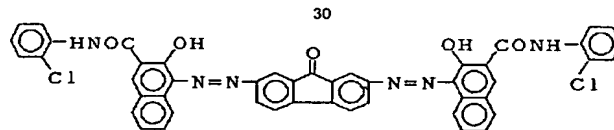
実施例7と同じ支持体上に、下記組成の電荷発生層用塗工液、電荷輸送層1用塗工液、電荷輸送層2用塗工液、電荷輸送層3用塗工液を順次、塗布乾燥して、0.2μmの電荷発生層、1μmの電荷輸送層1、20μmの電荷輸送層2、3μmの電荷輸送層3を形成して、本発明の電子写真感光体を作製した。

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造の電荷発生物質

10部

【化10】



ポリビニルエーテル

4部

(BASF社製:Lutonal-A)

シクロヘキサノン

300部

テトラヒドロフラン

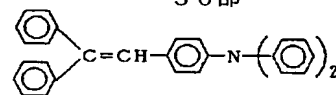
300部

〔電荷輸送層1用塗工液〕

下記構造の低分子電荷輸送物質

30部

【化5】



ポリカーボネート

10部

(三菱ガス化学製:ユーピロンZ-300)

テトラヒドロフラン

200部

〔電荷輸送層2用塗工液〕

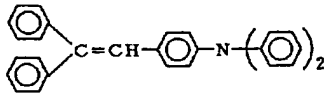
下記構造の低分子電荷輸送物質

10部

【化5】

21

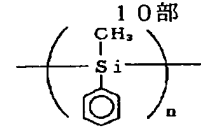
22



ポリカーボネート
(三菱ガス化学製：ユーピロンZ-300)
テトラヒドロフラン
〔電荷輸送層3用塗工液〕
下記構造の高分子電荷輸送物質

【化11】

10



10部

100部

100部

塩化メチレン

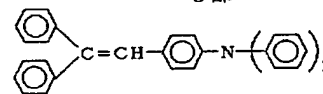
【0039】実施例9

実施例8において、電荷輸送層1用塗工液を以下のもの
〔電荷輸送層1用塗工液〕

下記構造の低分子電荷輸送物質

【化5】

20



5部

テトラヒドロフラン

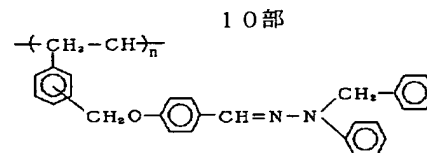
【0040】実施例10

実施例7において、電荷輸送層2用塗工液を以下のもの
〔電荷輸送層2用塗工液〕

下記構造の高分子電荷輸送物質

【化12】

30



150部

10部

ポリカーボネート
(三菱ガス化学製：ユーピロンZ-300)
塩化メチレン

3部

120部

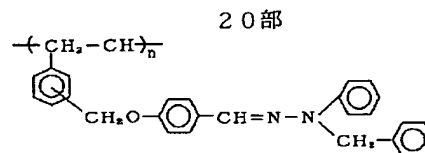
【0041】実施例11

実施例7において、電荷輸送層1用塗工液を以下のもの
〔電荷輸送層1用塗工液〕

下記構造の電子供与性基を有する重合体

【化9】

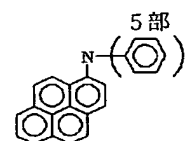
40



20部

下記構造の低分子電荷輸送物質

【化8】



200部

テトラヒドロフラン

【0042】比較例1

実施例1において、電荷輸送層用塗工液2だけで、21 μm の電荷輸送層を形成した以外は、全く同様に電子写真感光体を作製した。

【0043】比較例2

実施例2において、電荷輸送層用塗工液3だけで、25
〔電荷輸送層用塗工液2〕

ポリカーボネート

(出光石油化学製: A2700)

テトラヒドロフラン

【0045】比較例4

実施例1において、電荷輸送層を下記組成の電荷輸送層
〔電荷輸送層用塗工液〕

下記構造の低分子電荷輸送物質

【化2】

ポリカーボネート

(出光石油化学製: A2700)

テトラヒドロフラン

【0046】比較例5

実施例7において、電荷輸送層1用塗工液だけで、22 μm の電荷輸送層を形成した以外は、全く同様に電子写真感光体を作製した。

【0047】比較例6

実施例7において、電荷輸送層2用塗工液だけで、22 μm の電荷輸送層を形成した以外は、全く同様に電子写真感光体を作製した。

【0048】以上のように作製した実施例1~11および比較例1~6の円筒状支持体は、特開昭60-100167号公報に開示されている測定装置を用いて以下のように測定した。まず、-6.5kVの放電電圧にて、コロナ放電を15秒間行ない、次いで、暗減衰させて表面電位が-800Vになったところで、6.0luxのタンダステン光を照射した。この時の光照射の際、表面

μm の電荷輸送層を形成した以外は、全く同様に電子写真感光体を作製した。

【0044】比較例3

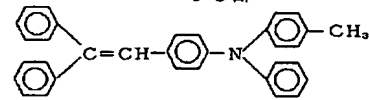
実施例1において、電荷輸送層用塗工液2を下記の組成のものにかえた以外は、全く同様に電子写真感光体を作製した。

10部

200部

用塗工液のみを用いて形成した以外は、全く同様に電子写真感光体を作製した。

10部



10部

200部

電位が-400Vになるのに必要な露光量 E_{400} ($\text{l u x} \cdot \text{s e c}$)、および光照射20秒後の表面電位 V_{20} を測定した。更に、上記条件の帯電と露光を同時に1時間行なって疲労させた後、再び前記と同様の測定を行なった。評価結果を表1に示す。また、実施例1、3、4、7および比較例1、4の感光体を、電子写真複写機(負帯電するように改造したリコー社製リコピーFT5510)にセットし、100000枚のランニングテストを行なった。この際、10枚目および100000枚目の画像を評価した。また、ランニングテストにおける電荷輸送層の膜厚減少量も測定した。評価結果を表2に示す。

【0049】

【表1】

	初 期		疲 労 後	
	E_{400} (lux · sec)	V_{90} (-V)	E_{400} (lux · sec)	V_{90} (-V)
実施例 1	0.76	1	0.78	5
実施例 2	0.63	0	0.66	4
実施例 3	0.74	0	0.76	2
実施例 4	0.72	0	0.73	1
実施例 5	0.80	2	0.83	10
実施例 6	0.88	5	0.99	20
実施例 7	1.13	0	1.15	2
実施例 8	0.92	0	0.93	3
実施例 9	0.88	0	0.89	1
実施例 10	1.15	0	1.16	5
実施例 11	1.05	0	1.05	0
比較例 1	1.33	10	2.16	35
比較例 2	1.58	13	2.33	42
比較例 3	2.18	23	4.16	76
比較例 4	0.70	0	0.72	1
比較例 5	1.08	0	1.15	4
比較例 6	1.95	10	3.88	40

【0050】

【表 2】

	10 枚目	10 万枚目	膜厚減少量(μm)
実施例 1	良好	良好	0.5
実施例 3	良好	良好	0.5
実施例 4	良好	良好	1.5
実施例 7	良好	良好	1.2
実施例 10	良好	良好	0.7
比較例 1	良好	膜削れに伴う異常画像 が発生(地汚れ、スジ)	3.0
比較例 4	良好	同上	5.5

【0051】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、繰り返し使用時の耐摩耗性に優れると共に残留電位が少なく、かつ優れた高速応答性を有する。

【図面の簡単な説明】

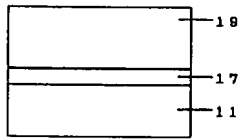
【図 1】本発明の電子写真感光体の構成例を示す模式断面図。

【図 2】本発明の電子写真感光体の構成例を示す模式断面図。

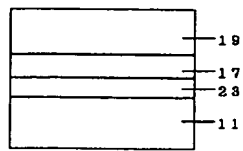
【図 3】本発明の電子写真感光体の構成例を示す模式断面図。

【図 4】本発明の電子写真感光体の構成例を示す模式断面図。

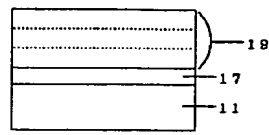
【図1】



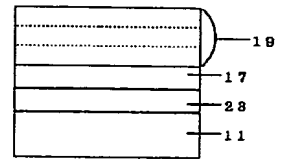
【図2】



【図3】



【図4】



Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

Page Blank (usps)